

5 2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 1



D. Mendelejev

Keemiliste elementide perioodilisuse süsteem

Keemia alused
Toomas Tamm

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5 2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 2

Ülevaade

Õpik ptk 1, teine pool. Peatükkides 1.7 – 1.9 leiduvad matemaatilised võrrandid ja tuletuskäigud võib vahele jätta.

- Kvantteooria
- Duaalsus
- Määramatuse printsiip
- Lainefunktsioonid ja energiatasemed
- Kvantarvud
- Aatomorbitaalid
- Elektroni spinn
- Elektronide jaotumine orbitaalidele
- Perioodilisustabel
- Aatomi- ja iooniraadiused
- Ionisatsioonenergia ja elektronafiinsus

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5 2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 3

Kvantteooria

- Kuumutatud kehad kiirgavad, sõltuvalt temperatuurist, infrapunast, nähtavat või ultraviolettkiirgust.
- Klassikaline füüsika ennustab, et sellised kehad peaksid kiirgama röntgen- ja gammakiiri.
- Max Planck, 1900: energia kiirgub *kvantide* kaupa, aineosake saab energiat kiirata või neelata vaid kindla suurusega portsjonitena (kvantidena).

$$E = h\nu$$

- E on kvandi energia; h on Plancki konstant, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/20175. Perioodilisuse süsteem 4

Footonid

- Ühekorraga kiirguv valguseosake ehk kvant on *footon*. Footoni energia on seotud tema sagedusega:
$$E = h\nu$$
- Spektrijoonele vastava footoni sagedus on seotud vastavate energianivoodega:
$$h\nu = E_{\text{kõrgem}} - E_{\text{madalam}}$$

YKI0020 Keemia alusedJoonis: © W.H. Freeman & CoToomas Tamm 2016

5.2016/20175. Perioodilisuse süsteem 5

Interferents

- Sünkroonsed lained, näiteks kahe pilu läbimisel saadavad, *interfereeruvad* ehk tekitavad iseloomuliku mustri.

YKI0020 Keemia alusedJoonis: © W.H. Freeman & CoToomas Tamm 2016

5.2016/20175. Perioodilisuse süsteem 6

Duaalsus

- Mikroosakestel on üheaegselt lainete ja osakeste omadused. Eri omadused avalduvad erinevates situatsioonides (katsetes).

Elektronide difraktsioonipilt pärast väga õhukese kullalehe läbimist (Davisson ja Germer, 1925).

Fullereeni (C₆₀) molekulide difraktsioonipilt pärast 100 nm difraktsioonivõre läbimist (Arndt et al, 1999)

Joonised: © W.H. Freeman & Co; Nature, 401, 680 (1999); Harry Dorn / Virginia TechToomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 7

Duaalsus

- de Broglie (1925) tõi välja seose osakese (keha) massi ja kiiruse ning tema lainepikkuse vahel:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Aatomis liikuva elektroni lainepikkus on võrreldav aatomi mõõtmetega (alla 0,1 nm).
- Makroskoopiliste kehade lainepikkused jäävad alla detekteerimispiiri (10^{-30} m ja lühemad).

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 8

Määramatuse printsiip

- Klassikalises mehaanikas on kehal kindel trajektoor (asukoht, kiirus igal ajahetkel).
- Laine asukohta pole võimalik üheselt määrata, lainel on „loomulikud mõõtmised“.
- Heisenbergi **määramatuse printsiip** (1927): Teatavad füüsikalised suurused, näiteks osakese asukoht ja kiirus, moodustavad *komplementaarse* paari. Komplementaarseid omadusi ei ole võimalik üheaegselt täpselt mõõta.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$p = mv; \quad \hbar = h / 2\pi$$

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 9

Lainefunktsioon

Installeerige:
 Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
 iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
 Windows: www.orbitals.com → [orbital viewer](#)

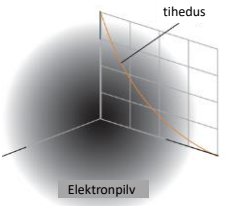
- Kvantmehaanikas kirjeldatakse osakese käitumist **lainefunktsiooniga**, mis mõneti asendab klassikalise mehaanika trajektoori mõiste.
- Lainefunktsioonile tuginemine võimaldab arvesse võtta osakeste laineomadusi ja määramatuse printsiipi.
- Lainefunktsiooni tähistatakse sageli Ψ (psii).
- Lainefunktsiooni ruut $|\Psi|^2$ on võrdeline tõenäosusega leida osakest huvipakkuvas ruumiosas.
- Ψ võib olla negatiivne ja kompleksarvuline, $|\Psi|^2$ on alati positiivne.

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 10

Elektronpilv

- Kuna elektronil ei ole klassikalises mõistes trajektoori, siis saab uurida ja kujutada üksnes elektroni leidumise tõenäosust.



Installleerige:
 Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
 iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
 Windows: www.orbitals.com → orbital viewer

Joonis: © W.H. Freeman & Co
 Toomas Tamm 2016

YKI0020 Keemia alused

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 11

Schrödingeri võrrand

- Lainefunktsioon leitakse enamasti **Schrödingeri võrrandi** lahendamise käigus. Schrödingeri võrrand on kvantmehaaniline vaste Newtoni teisele seadusele ($F = ma$).
- Eri süsteemide Schrödingeri võrrandid on erinevad. Üks kompaktsemaid ja üldisemaid kujusid on

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$
 siin $\hat{H}$ on *hamiltoniaan* (energiaoperaator);
 E on süsteemi energia.
- Schrödingeri võrrand on diferentsiaalvõrrand, mille lahendamine (või isegi lähendatud lahendi leidmine) enamiku keemias huvi pakkuvate süsteemide jaoks on väga töömahukas ja nõuab arvutite kasutamist.

Installleerige:
 Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
 iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
 Windows: www.orbitals.com → orbital viewer

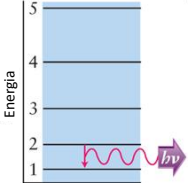
Joonis: © W.H. Freeman & Co
 Toomas Tamm 2016

YKI0020 Keemia alused

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 12

Energiasasemed

- Schrödingeri võrrandi lahendamise käigus selgub enamasti, et lainefunktsioonil on füüsikaline sisu ainult juhul, kui süsteem omab ühte võimalikest energia väärtusest: kvantsüsteemidele on iseloomulik kindlate **energiasasemete** olemasolu.
- Üleminekuga ühelt energiasasemelt teisele kaasneb energia kiirgumine või neeldumine, sageli elektromagnetkiirguse (näit. valguse) kujul.



Installleerige:
 Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
 iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
 Windows: www.orbitals.com → orbital viewer

Joonis: © W.H. Freeman & Co
 Toomas Tamm 2016

YKI0020 Keemia alused

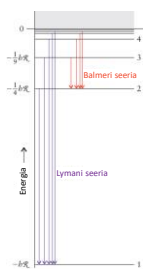
5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 13

Vesiniku aatom

- Vesiniku aatomis on üks elektron ja üks prooton.
- Lubatud energiatasemed avalduvad võrrandiga
$$E_n = -\frac{hR}{n^2}$$
kus R on Rydbergi konstant,
$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2}$$
(sõltub ainult fundamentaalkonstantidest) ja n on positiivne täisarv (1, 2, ...).

Installeerige:
Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
Windows: [www.orbitals.com](#) → [orbital viewer](#)



Joonis: © W.H. Freeman & Co
Toomas Tamm 2016

5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 14

Kvantarvud

- Lainefunktsioonides esinevad sageli täisarvud, millest võib sõltuda ka lainefunktsiooni matemaatiline kuju.
- Selliseid arve nimetatakse **kvantarvudeks**.
- Vesiniku aatomi lainefunktsioonides sisaldub neli kvantarvu:
 - **Peakvantarv** n määrab orbitaali mõõtmed ja energia;
 - **Orbitaalkvantarv** l määrab orbitaali tuuma ümber ringlemise kiiruse ja selle kaudu orbitaali kuju;
 - **Magnetkvantarv** m_l kirjeldab orbitaalse liikumise orientatsiooni;
 - **Spinnkvantarv** m_s iseloomustab elektroni teatavat sisemist omadust, *spinni*.

Installeerige:
Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
Windows: [www.orbitals.com](#) → [orbital viewer](#)

5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 15

Aatomorbitaalid

- Elektronide lainefunktsioone aatomis nimetatakse **aatomorbitaalideks**. Vesiniku aatomorbitaalid on toodud õpikus tabelis 1.2.

Installeerige:
Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
Windows: [www.orbitals.com](#) → [orbital viewer](#)

(a) Radial wavefunctions			(b) Angular wavefunctions		
n	l	$R_{nl}(r)$	l	m_l	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
1	0	$\left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{a_0}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{a_0}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	1	± 1	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$
3	0	$\frac{3}{4\sqrt{a_0}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{3r}{2a_0} + \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	2	0	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \cos^2\theta$
	1	$\frac{3}{4\sqrt{a_0}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0}$		± 1	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$
	2	$\frac{3}{8\sqrt{a_0}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$		± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$
				± 1	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$
				± 1	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2\theta - 1)$

*Note: In each case, $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ m (the Bohr radius).
†The all cases except $n=1$, the orbitals are nodes and distances of orbitals with specific values of n .

Tabel: © W.H. Freeman & Co
Toomas Tamm 2016

5.2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 16

Seosed kvantarvude vahel

- Peakvantarv n on positiivne täisarv:
1, 2, 3, ...
 - määrab *elektronikihi*.
- Orbitaalkvantarv l on null või positiivne täisarv, alati väiksem kui n : 0, 1, 2, ... $n - 1$;
 - määrab *alakihki*;
 - tähistatakse tähtedega $s, p, d, f, \dots$ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$).
- Magnetkvantarv m_l on täisarv vahemikus $-l \dots l$
 - määrab konkreetse orbitaali alakihis.
- Spinnkvantarv m_s saab olla ainult $-\frac{1}{2}$ või $+\frac{1}{2}$.

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016

Installeerige:

Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
Windows: [www.orbitals.com](#) → orbital viewer

5.2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 17

Seosed kvantarvude vahel

Kiht	Ala-kiht	Orbitaal
$n = 3$	$l = 2$ d	m_l : -2, -1, 0, +1, +2 3d
	$l = 1$ p	m_l : -1, 0, +1 3p
	$l = 0$ s	m_l : 0 3s
$n = 2$	$l = 1$ p	m_l : -1, 0, +1 2p
	$l = 0$ s	m_l : 0 2s
$n = 1$	$l = 0$ s	m_l : 0 1s

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016

Installeerige:

Android: [Hydrogen Atom Orbitals](#)
iOS & Mac: [Atom in a Box](#) (tasuline)
Windows: [www.orbitals.com](#) → orbital viewer

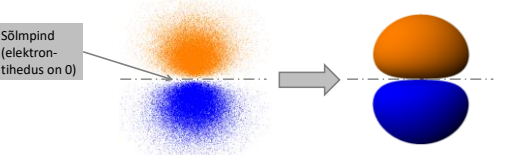
5.2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 18

Orbitaalide kujutamine

- Varieeruva tihedusega elektronpilve asemel kujutatakse enamasti kindla tõenäosustihedusega (näit. 90 %) *samatiheduspinda*.
- Lainefunktsiooni Ψ märki (faasi) kujutatakse eri värvustega
 - Ψ märk ei mõjuta tõenäosustihedust ($|\Psi|^2$)
 - Ψ märk on oluline eri orbitaalidel olevate elektronide vastastiktoime uurimisel.

Sõlmpind (elektron-tihedus on 0)

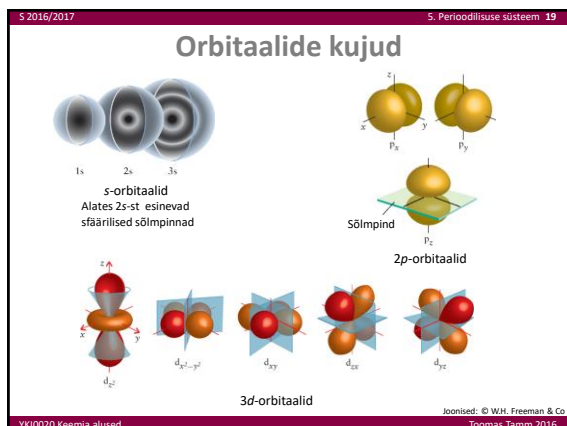


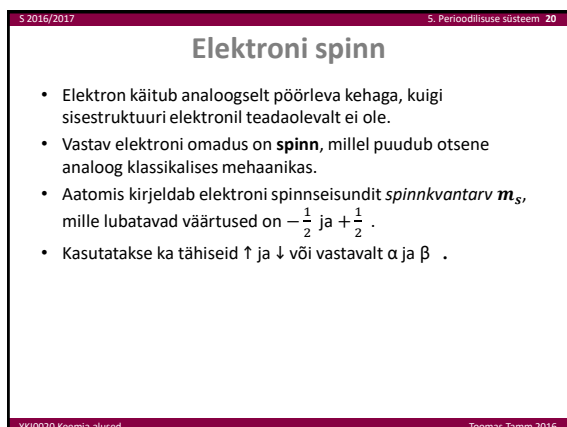
Elektronpilv

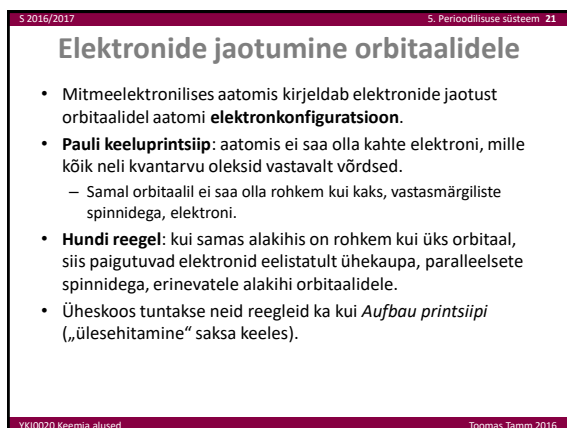
Samatiheduspind

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016







5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 22

Põhiolek ja ergastatud olekud

- Aatomi kõige madalama energiaga seisundit (olekut) nimetatakse **põhiolekuks**.
 - Kui pole öeldud teisiti, mõistame aatomi elektronkonfiguratsiooni all põhioleku elektronkonfiguratsiooni.
- Kõrgema energiaga olekud on **ergastatud olekud**.
 - Ergastatud olekutes Pauli keeluprintsiip kehtib alati, kuid Hundi reegel ei pruugi kehtida.

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

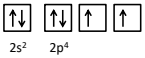
5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 23

Elektronkonfiguratsioonid

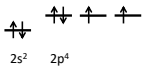
- Elektronkonfiguratsioon pannakse enamasti kirja **elektronvalemi** kujul, kus elektronide arv orbitaalil kirjutatakse astmenäitajasse (loetakse „üks“, „kaks“, ...).
- Näide:

$N: 1s^2 2s^2 2p^3$

Kontrolliks võib veenduda, et elektronide arv ($2+2+3=7$) vastab aatomi järjenumbrile (7, lämmastik).
- Kasutatakse ka eri suunaga nooli (vastavad erinevatele spinnkvantarvu väärtustele), mis kantakse orbitaale kujutavatesse kastikesse või energiataset kujutavale joonele:



$2s^2 \quad 2p^4$



$2s^2 \quad 2p^4$

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 24

Elektronkonfiguratsioonid

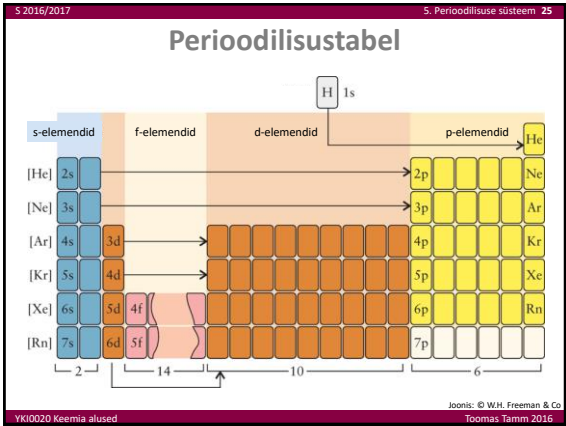
- Osaliselt täidetud välist elektronkihti nimetatakse **valentskihi**ks ja sellel olevaid elektrone **valentselektronideks**.
- Seespool olevad elektronkihid on **sisekihid**.
- Sisekihtide konfiguratsioon vastab enamasti eelmist perioodi lõpetava vääriskaasi omale.
- Sisekihtide detailse väljakirjutuse asemel võib kasutada vastava vääriskaasi sümbolit nurksulgudes:

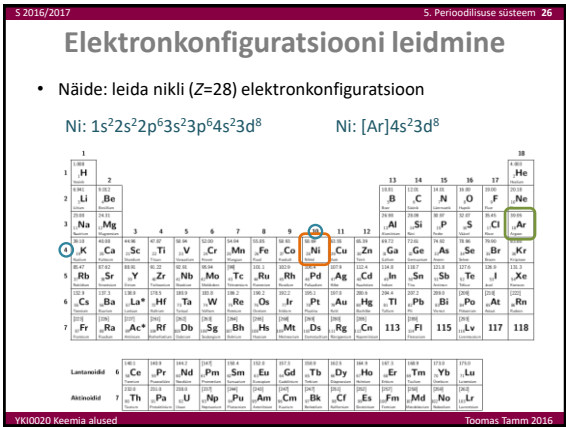
$Sc: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

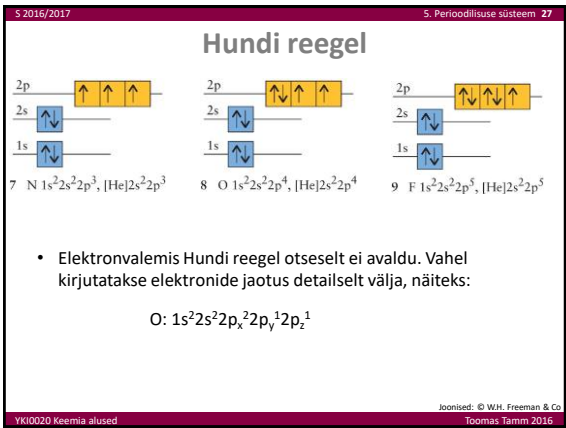
asemel võib kirjutada ka

$Sc: [Ar] 4s^2 3d^1$

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016







5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 28

Eripärased elektronkonfiguratsioonid

- 6. rühm: Cr, Mo
 - eelistatud on 5 paardumata *d*-elektroni ja 1 *s*-elektron:

Cr: $[\text{Ar}]3d^54s^1$

Mo: $[\text{Kr}]4d^55s^1$
 - samas rühmas järgmine element, volfram, on korrapärane

 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$
- 11. rühm: Cu, Ag, Au
 - kõigil eelistatud $d^{10}s^1$ konfiguratsioon
- Erandlikud on ka Tc, Ru, Rh, Pd, Pt, samuti mitmed *f*-elemendid.

Peast võiks teada vähemalt Cr ja Cu erandlikkust.

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 29

Iseseisvalt harjutada (kodus)

- Elektronkonfiguratsioonide leidmine

ainus abivahend – perioodilisuse süsteem
- Leida järgmiste elementide elektronkonfiguratsioonid:
 - tsirkoonium ($Z=40$)
 - telluur ($Z=52$)
 - samaarium ($Z=62$)
 - elavhõbe ($Z=80$)

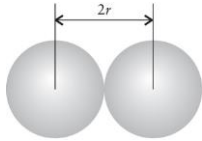
Vastuseid saab kontrollida põhjalike perioodilisuse tabelite alusel või Wikipediast.

YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

5.2016/2017 5. Perioodilisuse süsteem 30

Aatomiraadiused

- Aatomiraadius on pool naaberaatomite tuumade vahekaugusest



- Kui aatomid on kovalentselt seotud, on tegemist **kovalentse raadiusega**.
- Kui aatomid asuvad eri molekulides, mis puutuvad kokku, on tegemist **van der Waalsi raadiusega**.

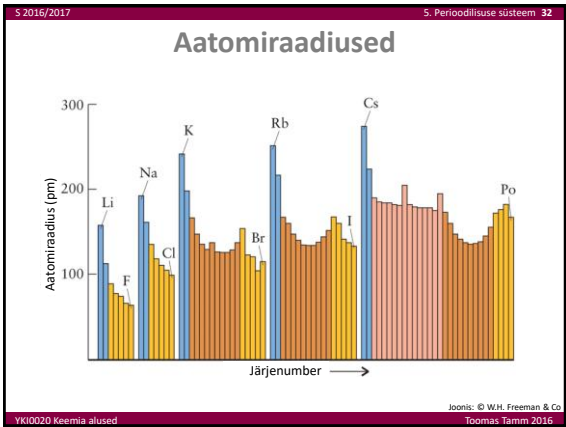
Joonis: © W.H. Freeman & Co
YKI0020 Keemia alused Toomas Tamm 2016

S 2016/20175. Perioodilisuse süsteem 31

Aatomiraadiused

- Elektronkihtide lisandudes aatomite raadiused kasvavad.
 - Iga järgneva perioodi aatomid on eelmise perioodi vastava rühma aatomitest suuremad.
- Tuumalaengu kasvades aatomite raadiused vähenevad (sama elektronkihtide arvu juures).
 - Perioodis vasakult paremale aatomite raadiused üldiselt vähenevad (kuid on palju erandeid).
- Kõige suuremad aatomid on tabeli all vasakul nurgas.
- Kõige väiksemad aatomid on tabeli üleval paremal nurgas.
- Diagonaalidel (ülalt vasakult alla paremale) on aatomid ligikaudu ühesuurused.

YKI0020 Keemia alusedToomas Tamm 2016



S 2016/20175. Perioodilisuse süsteem 33

s- ja p- elementide aatomiraadiused

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li 152	Be 113	B 88	C 77	N 75	O 66	F 58	Ne
3	Na 154	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar
4	K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
6	Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155	Po 167	At	Rn

YKI0020 Keemia alusedToomas Tamm 2016

5.10.20175. Perioodilisuse süsteem34

Aatomiraadiuste võrdlemine

- Näide: järjestada aatomiraadiuse kasvu järjekorda:
F, N, Na, Si !

$$R(\text{F}) < R(\text{N}) < R(\text{Si}) < R(\text{Na})$$

YKI0020 Keemia alusedToomas Tamm 2016

5.10.20175. Perioodilisuse süsteem35

Iooniraadiused

- Elementi **iooniraadius** on tema osa naaberioonide tuumade vahelisest kaugusest ioonilises tahkises.

- Anioonid on suuremad kui vastavad aatomid.
- Katioonid on väiksemad kui vastavad aatomid.
- Isoelektronsed** (sama elektronkonfiguratsiooniga) ioonid on seda väiksemad, mida suurem on tuumalaeng (vt näide 1.11 õpikust).

Joonis: © W.H. Freeman & Co
YKI0020 Keemia alusedToomas Tamm 2016

5.10.20175. Perioodilisuse süsteem36

Ionisatsiooniennergia

- Ionisatsiooniennergia** on gaasifaasis olevalt aatomilt elektroni eemaldamiseks vajaminev energia
 $\text{Cu(g)} \rightarrow \text{Cu}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \quad I_1 = 746 \text{ kJ/mol}$
- Suurematel aatomitel on üldiselt väiksem ionisatsiooniennergia ja vastupidi.
 - Sellest reeglist on mitmeid erandeid.

Joonis: © W.H. Freeman & Co
YKI0020 Keemia alusedToomas Tamm 2016

5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 37

Ionisatsioonienergiate võrdlemine

- Näide: järjestada esimese ionisatsioonienergia kasvu järjekorda: As, Sn, Br, Sr !

$I_1(\text{Sr}) < I_1(\text{Sn}) < I_1(\text{As}) < I_1(\text{Br})$

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016

5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 38

Elektronafiinsus

- Elemendi **elektronafiinsus** on energia, mis vabaneb, kui elektron liitub gaasifaasis oleva aatomiga

$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) \quad E_a = 349 \text{ kJ/mol}$

- kõrge elektronafiinsusega aatomid liidavad kergesti elektrone;
- negatiivse elektronafiinsusega aatomile elektroni lisamiseks tuleb täiendavalt energiat kulutada.
- elektronafiinsused on kõrgemad tabeli paremal poolel, kuid trendid on vähem väljendunud kui ionisatsioonienergiate korral.

toonis: © W.H. Freeman & Co

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016

5 2016/2017

5. Perioodilisuse süsteem 39

Järgmiseks korraks

- Tutvuda orbitaalide kujudega orbitals.com saidilt
 - Soovi korral installerida Orbital Viewer (samalt saidilt, tasuta)
- Harjutada iseseisvalt aatomite elektronstruktuure kirjutamist, mõõtmete ja ionisatsioonienergiate võrdlemist.
- Lugeda õpikust **peatükk 2 „Keemiline side“**.
- Vahele võib jätta:
 - 2.4 loone vastastiktoime
 - Lisamaterjalid (2.1, 2.2)

YKI0020 Keemia alused

Toomas Tamm 2016
